

WPI Acc No: 1994-115078/199414

XRAM Acc No: C94-053141

XRPX Acc No: N94-090366

Zirconia solid electrolyte - contains yttria in solid soln.

Patent Assignee: NISSAN CHEM IND LTD (NISC)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP06064969	A	19940308	92JP-0219368	A	19920818	199414 B

Priority Applications (No Type Date): 92JP-0219368 A 19920818

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP06064969	A	4	C04B-035/48	

Abstract (Basic): JP 6064969 A

Zirconia solid electrolyte is made up of a zirconia sintered body, including yttria in condition of solid soln. 2-12 mol.% and alumina 0.01-2 wt.%.

USE/ADVANTAGE - Used for producing electrolyte diaphragm of fuel cell and sensor. Coefft. of conduction loss is small.

Dwg.0/4

Title Terms: ZIRCONIA; SOLID; ELECTROLYTIC; CONTAIN; YTTRIA; SOLID; SOLUTION

Derwent Class: L02; L03; X16

International Patent Class (Main): C04B-035/48

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L02-G07; L03-E04A

Manual Codes (EPI/S-X): X16-C01; X16-J01C

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-64969

(43)公開日 平成6年(1994)3月8日

(51)Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号
C04B 35/48 B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

(21)出願番号 特願平4-219368

(22)出願日 平成4年(1992)8月18日

(71)出願人 000003986

日産化学工業株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

(72)発明者 星 雄二

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 加賀 隆生

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 木村 裕

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社中央研究所内

(54)【発明の名称】ジルコニア固体電解質

(57)【要約】

【目的】長時間の使用においても、電気伝導度の低下率が少なく、初期の性能を維持し安定して使用することが可能なジルコニア固体電解質の提供。

【構成】イットリアが2～12モル%固溶し、アルミナを0.01～2重量%含むジルコニア焼結体からなる、通電状態を継続した際の、電気伝導度の経時変化が小さいことを特徴とするジルコニア固体電解質で、イットリアが前記の量が固溶した高純度のジルコニア粉末を用い、アルミナを前記の量添加し、成形後、焼成して得る。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イットリアが2～12モル%固溶し、アルミナを0.01～2重量%含むジルコニア焼結体からなる、通電状態を継続した際の、電気伝導度の経時変化が小さいことを特徴とするジルコニア固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、通電状態を継続した際の、電気伝導度の経時変化が小さいことを特徴とするジルコニア固体電解質に関する。本発明の固体電解質は、経時変化が小さく安定して用いることができるため、固体電解質の性質を利用したセンサーや燃料電池用の電解質膜として有用である。

【0002】

【従来の技術】 従来、ジルコニア固体電解質として、イットリア (Y_2O_3) を数モル%固溶させたジルコニア焼結体が知られており、その使用時における問題点を解決する提案もなされている。例えば特公平2-35701では、200℃ないし300℃の温度域に1500時間暴したときの抗折強度の経時劣化が極めて少なく耐久性に優れた固体電解質の製造方法が提案されている。特公平2-35702では、室温から高温までの熱膨張曲線にヒステリシス現象のない固体電解質の製造方法が提案されている。一方、固体電解質の性能として最も重要と考えられる電気伝導度については、長時間使用されると初期の性能よりも低下していく現象が認められ、おおきな問題であるが、上記技術を含めた従来の技術では解決されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、上記従来の技術の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、高純度のジルコニア原料を用い、焼成によりアルミナを形成する成分を均一かつ微量添加し焼成することにより、通電状態を継続した際の電気伝導度の経時変化が小さいジルコニア固体電解質が得られることを見だし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0004】 本発明の目的は、長時間の使用においても、電気伝導度の低下率が少なく、初期の性能を維持し安定して使用することが可能なジルコニア固体電解質を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明はイットリアが2～12モル%固溶し、アルミナを0.01～2重量%含むジルコニア焼結体からなる、通電状態を継続した際の、電気伝導度の経時変化が小さいことを特徴とするジルコニア固体電解質に関する。以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明に用いられるジルコニア原料は、例えば高純度ジルコニアゾルあるいは Y_2O_3 を固溶させた高純度のジルコニア粉末である。用いる原料中のジルコニア（ハフニアも含む）及びイットリア以外の

不純物含量は、金属酸化物換算で1000ppm以下、好ましくは500ppm以下である。特に、ゲイ素、鉄、ナトリウム、チタン等の金属の含有は好ましくない。

【0006】 イットリアの固溶量は2～12モル%であり、固溶量が7～12モル%の範囲は電気伝導度が高い領域であり電解質の性能としては好ましいが、特に制限するものではない。アルミナの添加量としては、0.01～2重量%、好ましくは0.01～1重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。添加量が2重量%を越えると、電気伝導度の絶対値の低下が大きくなり好ましくない。また、0.01重量%以下では、経時変化を抑制する効果が小さくなってしまふ。

【0007】 アルミナの添加方法は、ジルコニア粉末の分散スラリーあるいはゾルに対して、アルミナ源を溶液状態あるいはゾルの状態で添加することが好ましい。好ましいアルミナ源としては、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩化アルミニウムなどのアルミニウム塩の水溶液、あるいはアルミナゾルが挙げられる。ジルコニアゾルを用いる場合は、ジルコニアゾルにイットリウムの化合物、例えば、塩化物、硝酸塩あるいは水酸化イットリウム等と、アルミナ源を所定量混合後、通常の方法で粉末化する、即ち、乾燥、仮焼し、必要により粉碎をする。この場合の仮焼温度は800～1200℃である。

【0008】 焼結体の製造方法は、通常の公知の方法が適用できる。例えばアルミナ源添加後のイットリアを固溶したジルコニア粉末に、必要に応じて有機バインダーを添加した後に、一軸プレスまたはCIP等で所定の形状に成形し、その後に焼成炉にて焼結する。あるいは、アルミナ源添加後のジルコニア粉末に水と有機バインダーを加えてボールミル等で混合し、得られたスラリーをドクターブレード装置等を用いてシート状に塗工し、乾燥後、所定の形状に切断し、脱脂し、焼成することによって、シート状焼結体を得る。焼成温度は1300～1600℃の範囲が好ましい。

【0009】 本発明のジルコニア固体電解質の形状としては、パイプ状、片封のチューブ状、板状、薄いシート状などが挙げられ、前記製造方法により作られる。更に、得られた焼結体をスパッタリング等の手法を用いて、電解質の薄膜として形成させることも可能である。このようにして得た本発明のジルコニア固体電解質は、通電状態を継続した際の電気伝導度の低下率が少ないので、初期の性能を維持し安定して使用することが可能なジルコニア固体電解質である。以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0010】

【実施例】

実施例1

ジルコニアゾル（化学分析結果を表1に示した）に対し

10

20

30

40

50

て、硝酸イットリウム水溶液をイットリアとして8モル%となるように加え、ディスパーを用いて攪拌を行った。この混合溶液中に、ジルコニア粉末に対しアルミナとして0.05重量%になるように硝酸アルミニウム水溶液を添加し、さらに1時間の混合を行った。次に、得られたこの混合溶液を乾燥し、950℃、4時間の仮焼後に乳鉢粉碎を行った。この粉末を分級し、60~200 mesh の粉末を得た。

【0011】80mmφの金型に、得られた60~200 mesh の粉末を100g投入し、1軸10MPaの成形圧で予備成形を行った。さらに、CIP（コールドアイソスタティックプレス）装置により、150MPaの圧力にて1分間の加圧を行った。得られた成形体を、1450℃、2時間の条件で焼成を行い、焼結体を得た。

【0012】得られた焼結体を3×4×13mmの大きさに加工し、両端に白金ペーストを塗布し1000℃にて焼き付けた。このテストピースを大気中、900℃に保持し、通電しながら初期より8時間電気伝導度を測定した。電気伝導度の測定には、交流インピダース法を用いた。最初の電気伝導度の値に対する、8時間後の値の低下率を、表2に示した。

実施例2

硝酸アルミニウム水溶液の添加量を、ジルコニア粉末に対しアルミナとして0.1重量%になるようにした以外は、実施例1と同様にして粉末を作製した。さらに、実施例1と同様の条件で成形、焼成、および電気伝導度の測定を行った。最初の電気伝導度の値に対する、8時間後の値の低下率を、表2に示した。

実施例3

硝酸アルミニウム水溶液の添加量を、ジルコニア粉末に対しアルミナとして0.5重量%になるようにした以外は、実施例1と同様にして粉末を作製した。さらに、実施例1と同様の条件で成形、焼成、および電気伝導度の測定を行った。最初の電気伝導度の値に対する、8時間後の値の低下率を、表2に示した。

実施例4

ナイロン製の5リットルのボールミル用ポットに、イットリアを8モル%含有するジルコニア粉末NZP-C8Y（日産化学工業（株）製 商品名 化学分析結果を表1に示した）を1kgと、純水1kgおよび10mmφジルコニア製ボール3kgを加えた。このボールミル用ポットを密閉し、1時間の粉碎を行った。この粉碎スラリー中に、ジルコニア粉末に対しアルミナとして0.1重量%になるように硝酸アルミニウム水溶液を添加し、さらに30分ボールミルにて混合を行った。次に、得られたこのスラリーを乾燥し、乳鉢粉碎を行った。この粉末を分級し、60~200 mesh の粉末を得た。さらに、実施例1と同様の条件で、成形、焼成、および電気伝導度の測定を行った。最初の電気伝導度の値に対す

る、8時間後の値の低下率を、表2に示した。

比較例1、
硝酸アルミニウム水溶液にかえてメチルシリケートを使用し、添加量を、ジルコニア粉末に対しシリカとして0.05重量%になるようにした以外は、実施例1と同様にして粉末を作製した。さらに、実施例1と同様の条件で成形、焼成、および電気伝導度の測定を行った。最初の電気伝導度の値に対する、8時間後の値の低下率を、表2に示した。

比較例2
メチルシリケートの添加量を、ジルコニア粉末に対しシリカとして0.1重量%になるようにした以外は、比較例1と同様にして粉末を作製した。さらに、実施例1と同様の条件で成形、焼成、および電気伝導度の測定を行った。最初の電気伝導度の値に対する、8時間後の値の低下率を、表2に示した。

比較例3
メチルシリケートの添加量を、ジルコニア粉末に対しシリカとして0.5重量%になるようにした以外は、比較例1と同様にして粉末を作製した。さらに、実施例1と同様の条件で成形、焼成、および電気伝導度の測定を行った。最初の電気伝導度の値に対する、8時間後の値の低下率を、表2に示した。

比較例4
ジルコニアの粉碎スラリー中に、アルミナとして0.5重量%になるように硝酸アルミニウム水溶液を添加し、さらに加えてシリカとして0.5重量%になるようにメチルシリケートを添加した以外は、実施例1と同様にして粉末を作製した。さらに、実施例1と同様の条件で成形、焼成、および電気伝導度の測定を行った。最初の電気伝導度の値に対する、8時間後の値の低下率を、表2に示した。

比較例5
硝酸アルミニウム水溶液の添加を行わなかった以外は、実施例1と同様にして粉末を作製した。さらに、実施例1と同様の条件で成形、焼成、および電気伝導度の測定を行った。最初の電気伝導度の値に対する、8時間後の値の低下率を、表2に示した。

比較例6
イットリアを8モル%含有するジルコニア粉末NZP-C8Yにかえて、イットリアを10モル%含有するジルコニア粉末を使用し、硝酸アルミニウム水溶液の添加を行わなかった以外は、実施例1と同様にして粉末を作製した。さらに、実施例1と同様の条件で成形、焼成、および電気伝導度の測定を行った。最初の電気伝導度の値に対する、8時間後の値の低下率を、表2に示した。

【0013】

【表1】

表1

ジルコニアゾル ジルコニア粉末

NZP-C8Y

Al_2O_3	45 (ppm)	<50 (ppm)
SiO_2	47	43
Fe_2O_3	47	32
Na_2O	5	22
CaO	11	10
MgO	1	1
TiO_2	3	2

(注) ZrO_2 、 Y_2O_3 以外の成分を示した。

【0014】

【表2】

表2

電気伝導度の低下率 (%)

実施例1	1.65%
実施例2	1.61
実施例3	1.55
実施例4	1.75
比較例1	4.10
比較例2	3.28
比較例3	3.85
比較例4	3.55
比較例5	3.85
比較例6	3.09

表2に示すように、本発明のジルコニア固体電解質は、電気伝導度の低下率が少ない特徴をゆうしている。